

特開平6-287414

3/5/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010256408 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1995-157663/199521

XRAM Acc No: C95-072477

Prepn. of fire-resistant polyester for yarn making or film formation -

uses dicarboxylic acid deriv. and diol deriv. as starting materials

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6287414	A	19941011	JP 9380412	A	19930407	199521 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9380412 A 19930407

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6287414	A		8	C08L-067/02	

Abstract (Basic): JP 6287414 A

Fire-resistant polyester is prepd. using dicarboxylic acid or its ester forming deriv. and diol or its ester forming deriv. as major starting raw materials. The fire-resistant polyester is prepd. by adding P cpd. mixt. to a reaction system to contain 0.05-5 wt.%, pref. 0.1-3 wt.% per resulting polyester. A Ge cpd. and/or a Ti cpd. is used as a polycondensation catalyst. The P cpd. mixt. comprises: (a) 0.1-10 wt.% of a phosphinic acid cpd. of formula (I) and/or a sub-phosphonic acid of formula (II) and 90-99.9 wt.% of a phosphinic acid of formula (III). (where R1 = 1-18C or aryl; R2 and R3 = 1-18C alkyl or aryl, monohydroxy alkyl or H; A = 1-18C divalent hydrocarbon gp.).

USE/ADVANTAGE - Used for making yarn or forming a film. The method uses the low-purity phosphinic acid cpds. and efficiently prepares the fire-resistant polyester. The use of the low-purity phosphinic acid cpd. causes no adverse effect on polyester formation processes or in making yarn or in forming the film.

Dwg.0/0

Title Terms: PREPARATION; FIRE; RESISTANCE; POLYESTER; YARN; FILM; FORMATION; DI; CARBOXYLIC; ACID; DERIVATIVE; DIOL; DERIVATIVE; START; MATERIAL

Derwent Class: A23; A60; E11; F01

International Patent Class (Main): C08L-067/02

International Patent Class (Additional): C08G-063/78; C08K-005/5313;

C08K-005/5377; D01F-006/62; D01F-006/84

File Segment: CPI

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287414

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	K K D	8933-4 J		
C 0 8 G 63/78	N M R	7107-4 J		
C 0 8 K 5/5313				
5/5377				
D 0 1 F 6/62	3 0 6 E	7199-3 B		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-80412

(22)出願日 平成5年(1993)4月7日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 巽 弘明

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島

工場内

(72)発明者 多賀谷 実

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島

工場内

(72)発明者 三吉 威彦

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島

工場内

(54)【発明の名称】 難燃性ポリエステル製造方法

(57)【要約】

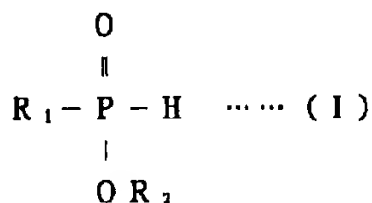
【構成】 ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主たる出発原料としてポリエステルを製造するに際し、低純度のホスフィン酸化合物および／または亜ホスホン酸化合物を0.1～10重量%含有する特定のリン化合物混合物を、得られるポリエステルに対しリン原子として0.05～5重量%含有するように反応系へ添加し、かつ重縮合触媒として、ゲルマニウム化合物および／またはチタン化合物を用いることを特徴とする難燃性ポリエステルの製造方法。

【効果】 低純度のホスフィン酸化合物を使用して、ポリエステル成形工程における工程通過性が良好である難燃性ポリエステルの効率良く製造することができる。

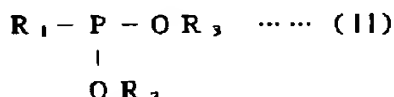
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主たる出発原料としてポリエステルを製造するに際し、下記一般式(I)で示されるホスフィン酸化合物および/または下記一般式(II)で示される亜ホスホン酸化合物0.1~10重量%と下記一般式(III)で示されるホスフィン酸化合物90~99.9重量%からなるリン化合物混合物を、得られるポリエステルに対しリン原子として0.05~5重量%含有するように反応系へ添加し、かつ重縮合触媒として、ゲルマニウム化合物および/またはチタン化合物を用いることを特徴とする難燃性ポリエステルの製造方法。

## 【化1】



## 【化2】



## 【化3】



(ここで、R<sub>1</sub>は、炭素数が1~18のアルキル基、アリール基を表わし、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は、炭素数が1~18のアルキル基、アリール基、モノヒドロキシアルキル基または水素原子を表わし、また、Aは、炭素数1~18の2価の炭化水素基を表わす。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、難燃性ポリエステルの製造方法に関するものであり、さらに詳しくは製糸、製膜などの工程通過性が良好である難燃性ポリエステルの効率良く製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルは、耐熱性、耐薬品性などの特性に優れているため、繊維、フィルムおよびその他の成形品に広く利用されている。

【0003】火災予防等の観点から、種々のポリエステル成形品に難燃性を付与することが要望されている。特にポリエステル繊維は、衣料、寝具、カーテン、カーペット等に多く用いられており、その対策に努力が払われ

てきた。

【0004】従来、ポリエステルに難燃性を付与する方法としては、(1)難燃剤を成形品の表面に付着または内部までしみ込ませる方法(後加工法)、(2)難燃剤をポリエステルの製造時または成形時に練り込む方法(ブレンド法)、(3)難燃剤をポリエステル製造時に添加し共重合する方法(共重合法)などの方法が提案されている。これらの方法の中で、洗濯などによる難燃性能の低下、風合いの低下、難燃剤のしみ出し等の欠点が少ないことから、共重合法が最も好適される方法である。

【0005】共重合法において使用できる難燃剤としては、エステル形成性官能基を有するハロゲン化合物やリン化合物が知られているが、着色が小さく、耐光性に優れた成形品が得られること、および燃焼時に有毒ガスを発生しないことなどから、リン化合物が優れている。

【0006】このリン化合物として、リン酸エステルを用いる方法(特公昭38-7244号公報)があるが、この方法では添加量を多くするとポリエステルのゲル化が生じるためにリン化合物を多量に共重合できないという問題がある。

【0007】また、ホスホン酸化合物を用いる方法(特公昭36-20771号公報)があるが、重合反応性が低いためリン化合物を多量に共重合できないという問題がある。さらに、本発明の一般式(III)で示されるホスフィン酸化合物を用いる方法(特開昭50-56488号公報)が開示されている。この方法はゲル化や重合反応性に関する問題が少ない点で有利な方法である。しかしながら、このホスフィン酸化合物を用いるには、蒸留、再結晶などの複雑な精製操作を行なった高純度物を用いなければならなかった。例えば、2-カルボキシルエチル(フェニル)ホスフィン酸は、Zhural Obshchei Khimii 37, No2, 423 (1976)に記載された方法、すなわちジクロロ(フェニル)ホスフィンとアクリル酸を反応させた生成物を複雑な蒸留操作により単離した後、加水分解することによって合成していた。また、ジクロロ(フェニル)ホスフィンと過剰のアクリル酸を反応させた生成物を加水分解することにより前記ホスフィン酸を効率良く得る方法(特開昭53-82757号公報)が提案されているが、この方法でも高純度物を安定して得難かった。

【0008】一方、蒸留、再結晶などの複雑な精製操作を行わずに合成した低純度のホスフィン酸化合物をポリエステルに共重合しようとする、ホスフィン化合物の加水分解によって生成する亜ホスホン酸化合物、およびその互変異性体である特殊なホスフィン酸化合物が低純度ホスフィン酸化合物中に存在しているため、重縮合時の粘度上昇が遅くなったり、得られたポリエステルの製糸、製膜などの成形工程における工程通過性が劣るなどの問題があった。

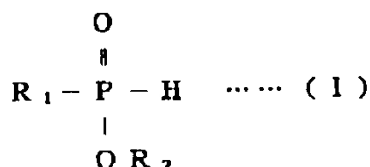
## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明者の目的は、前記従来技術の問題を解決し、複雑な精製操作を行なわないうで合成した低純度のホスフィン酸化合物を使用して、ポリエステル成形工程における工程通過性が良好である難燃性ポリエステルの効率良く製造する方法を提供することにある。

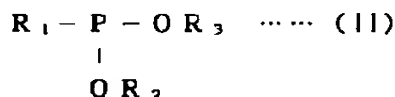
#### 【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の目的は、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主たる出発原料としてポリエステルの製造するに際し、下記一般式(I)で示されるホスフィン酸化合物および/または下記一般式(II)で示される亜ホスホン酸化合物0.1~10重量%と下記一般式(III)で示されるホスフィン酸化合物90~99.9重量%からなるリン化合物混合物を、得られるポリエステルに対しリン原子として0.05~5重量%含有するように反応系へ添加し、かつ重縮合触媒として、ゲルマニウム化合物および/またはチタン化合物を用いることを特徴とする難燃性ポリエステルの製造方法によって達成できる。

#### 【化4】



#### 【化5】



#### 【化6】



(ここで、R<sub>1</sub>は、炭素数が1~18のアルキル基、アリール基を表わし、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は、炭素数が1~18のアルキル基、アリール基、モノヒドロキシアルキル基または水素原子を表わし、また、Aは、置換基を有するかまたは有さない炭素数1~18の2価の炭化水素基を表わす。)

本発明におけるポリエステルは、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオールまたはそのエステル形成性誘導体を主たる出発原料として製造する。ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体として、具体的には、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸およびその低級エステル化合

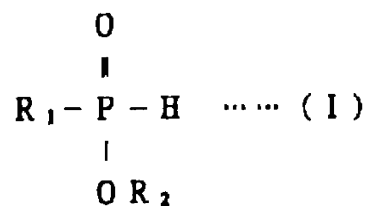
物、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸およびその低級エステル化合物、アジピン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸およびその低級エステル化合物などを挙げることができる。これらの2種以上を併用しても良いが、テレフタル酸およびそのエステル形成性誘導体を、得られるポリエステルにおける全ジカルボン酸成分に対して80モル%以上を用いることが耐熱性の点から好ましい。ジオールおよびそのエステル形成性誘導体として、具体的には、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、1,6-ヘキサジオールなどの脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどの脂環式ジオール、ビスフェノールA、ビスフェノールSおよびそれらのエチレンオキサイド付加物などの芳香族ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの線状エーテル化合物、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどの環状エーテル化合物などを挙げることができる。これらの2種以上を併用しても良いが、エチレングリコールを、得られるポリエステルにおける全ジオール成分に対して80モル%以上を用いることが耐熱性の点から好ましい。また、上記ポリエステルは、ε-カプロラクトン、オキシ安息香酸などのオキシカルボン酸化合物、トリメリット酸、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物およびそれらのエステル形成性誘導体を出発原料として併用しても良い。

【0011】本発明のポリエステルは、例えば、ジカルボン酸とジオールを主たる出発原料とする場合はこれらの原料をエステル化し、またはジカルボン酸の低級エステル化合物とジオールを主たる出発原料とする場合はエステル交換して、低重合体を合成した後、その低重合体をさらに高温減圧下で重縮合反応することによって製造する。

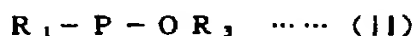
【0012】本発明においては、下記一般式(I)で示されるホスフィン酸化合物および/または下記一般式(II)で示される亜ホスホン酸化合物を0.1~10重量%含有する下記一般式(III)で示されるホスフィン酸化合物を反応系へ添加する。

#### 【0013】

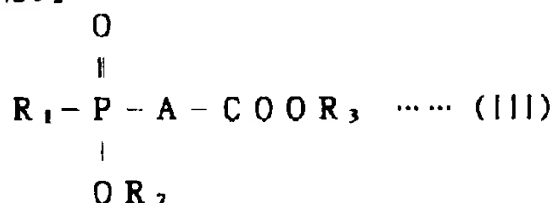
#### 【化7】



#### 【化8】



【化9】



(ここで、 $R_1$  は、炭素数が1～18のアルキル基、アリール基を表わし、 $R_2$ 、 $R_3$  は、炭素数が1～18のアルキル基、アリール基、モノヒドロキシアルキル基または水素原子を表わし、また、 $A$  は、置換基を有するかまたは有さない炭素数1～18の2価の炭化水素基を表わす。)

一般式(I)で示されるホスフィン酸化合物として、具体的には、メチルホスフィン酸、エチルホスフィン酸、ドデシルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、メチルホスフィン酸メチル、メチルホスフィン酸エチル、メチルホスフィン酸ドデシル、メチルホスフィン酸フェニル、メチルホスフィン酸(2-ヒドロキシエチル)、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸エチル、フェニルホスフィン酸ドデシル、フェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸(2-ヒドロキシエチル)、フェニルホスフィン酸(4-ヒドロキシブチル)等を挙げることができ、これらの2種以上から成っていてもよい。

【0014】また、一般式(II)で示される亜ホスホン酸化合物として、具体的には、メチル亜ホスホン酸、エチル亜ホスホン酸、ドデシル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸、メチル亜ホスホン酸モノメチル、メチル亜ホスホン酸モノエチル、メチル亜ホスホン酸モノドデシル、メチル亜ホスホン酸モノフェニル、メチル亜ホスホン酸モノ(2-ヒドロキシエチル)、フェニル亜ホスホン酸モノメチル、フェニル亜ホスホン酸モノエチル、フェニル亜ホスホン酸モノドデシル、フェニル亜ホスホン酸モノフェニル、フェニル亜ホスホン酸モノ(2-ヒドロキシエチル)、フェニル亜ホスホン酸モノ(4-ヒドロキシブチル)、メチル亜ホスホン酸ジメチル、メチル亜ホスホン酸メチルエチル、メチル亜ホスホン酸ジ(2-ヒドロキシエチル)、フェニル亜ホスホン酸ジメチル、フェニル亜ホスホン酸メチルエチル、フェニル亜ホスホン酸ジ(2-ヒドロキシエチル)等を挙げることができ、これらの2種以上から成っていてもよい。

【0015】一般式(II)で示される亜ホスホン酸化合物は、水素イオン濃度などの影響により一般式(I)で示されるホスフィン酸化合物に互変異性化することがあり、また、一般式(I)で示されるホスフィン酸化合物も温度などの影響により一般式(II)で示される亜ホス

ホン酸化合物に互変異性化することがある。

【0016】さらに、一般式(III)で示されるホスフィン酸化合物として、具体的には、メチル(2-カルボキシエチル)ホスフィン酸、メチル(4-カルボキシブチル)ホスフィン酸、フェニル(2-カルボキシエチル)ホスフィン酸、フェニル(4-カルボキシブチル)ホスフィン酸、フェニル{2-(β-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチル}ホスフィン酸、フェニル{2-(メトキシカルボニル)エチル}ホスフィン酸、フェニル{2-(フェノキシカルボニル)エチル}ホスフィン酸、フェニル{2-(β-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチル}ホスフィン酸メチル、フェニル{2-(β-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチル}ホスフィン酸(2-ヒドロキシエチル)等を挙げることができ、これらの2種以上から成っていてもよい。

【0017】なかでも、ポリエステル为重縮合時における粘度上昇が比較的速やかであること、得られるポリエステルの機械的物性低下が少ないことなどから、一般式(I)で示されるホスフィン酸化合物、一般式(II)で示される亜ホスホン酸化合物および一般式(III)で示されるホスフィン酸化合物における $R_1$ は、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基であり、 $R_2$ は、2-ヒドロキシエチル基または水素原子であり、一般式(II)で示される亜ホスホン酸化合物、および一般式(III)で示されるホスフィン酸化合物における $R_3$ は、2-ヒドロキシエチル基または水素原子であり、 $A$ は $-CH_2CH_2-$ であることが好ましい。

【0018】本発明において使用するリン化合物混合物における一般式(I)で示されるホスフィン酸化合物および/または一般式(II)で示される亜ホスホン酸化合物の含有量は、0.1～10重量%である必要がある。一般式(I)で示されるホスフィン酸化合物および/または一般式(II)で示される亜ホスホン酸化合物の含有量が0.1重量%未満であるリン化合物混合物は、蒸留、再結晶などの複雑な精製操作を行わなければ安定して得ることができないので、それを使用することは効率が良くない。一方、10重量%を超えるとポリエステルの重縮合時における粘度上昇が遅くなり過ぎてしまう。なお、本発明における一般式(I)で示されるホスフィン酸化合物および/または一般式(II)で示される亜ホスホン酸化合物の含有量とは、一般式(I)で示されるホスフィン酸化合物、一般式(II)で示される亜ホスホン酸化合物および一般式(III)で示されるホスフィン酸化合物の合計重量に対する一般式(I)で示されるホスフィン酸化合物と一般式(II)で示される亜ホス

ン酸化合物との合計重量の百分率を表わす。

【0019】本発明におけるリン化合物混合物は、例えば、アルキルジクロロホスフィンまたはアリールジクロロホスフィンとアクリル酸との反応生成物を加水分解することによって、または、さらにその加水分解物をアルコール類やグリコール類と加熱反応することによって効率良く得ることができる。

【0020】本発明におけるリン化合物混合物は、得られるポリエステルに対しリン原子として0.05～5重量%、好ましくは0.1～3重量%含有するように添加する必要がある。0.05重量%未満では、得られるポリエステルの難燃性能が不十分であり、5重量%を越えると得られるポリエステルの機械的物性が低くなってしまう。

【0021】さらに、本発明において一般式(I) (I') (II) (III)で示されるリン化合物以外のリン化合物を併用してポリエステルの反応系へ添加してもよい。本発明におけるリン化合物混合物の反応系への添加時期は、任意でよく、添加したリン化合物混合物の反応系外への飛散が比較的少ないこと、および重合時間が比較的短くなることから、エステル交換反応またはエステル化反応開始から重合反応が進行して反応物の極限粘度が0.3に達するまでの間に添加することが好ましい。リン化合物混合物は、グリコールなどの液体に分散させたスラリーや溶解した溶液などの形態で反応系へ添加してもよい。

【0022】本発明においては、重縮合触媒としてゲルマニウム化合物および／またはチタン化合物を用いる必要がある。すなわち、前記したリン化合物混合物を添加したポリエステルの重縮合触媒として、ゲルマニウム化合物および／またはチタン化合物を使用することによって、重縮合時における粘度上昇の遅延、粗大な異物の生成などの問題がないポリエステルを得ることが可能となる。本発明で使用するゲルマニウム化合物として、具体的には、二酸化ゲルマニウム、酢酸ゲルマニウム、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムブトキシドなど、またチタン化合物として、具体的には、テトラエチルチタネート、テトラブチルチタネート、チタンアルコキシドの部分加水分解物、シュウ酸チタン酸、シュウ酸チタニルアンモニウム、シュウ酸チタニルカリウム、チタニウムオキシセチルアセトナート、フッ化チタン酸などを挙げることができ、これらの化合物は単独で使用しても良く、あるいは2種以上を併用しても良い。これらの重縮合触媒の添加量は特に制限されないが、一般的にゲルマニウム化合物の場合は、得られるポリエステルに対してゲルマニウム原子として0.001～0.05重量%、より好ましくは0.005～0.03重量%であり、チタン化合物の場合は、得られるポリエステルに対してチタン原子として0.0001～0.02重量%、より好ましくは0.0005～0.01重量%である。触媒添加量はポリエステルの重縮合時における粘度上

昇、得られるポリエステルの耐熱性の点で適宜コントロールする。

【0023】上記した重縮合触媒の反応系への添加時期は、任意でよく、重合時間が比較的短くできることから、エステル交換反応またはエステル化反応開始から重合反応が進行して反応物の極限粘度が0.3に達するまでの間に添加することが好ましい。重縮合触媒は、グリコールなどの液体に分散させたスラリーや溶解した溶液などの形態で反応系へ添加してもよい。重縮合触媒は、前記したリン化合物混合物と同時に反応系へ添加しても良く、いずれかを先に添加しても良い。

【0024】また、本発明のポリエステルには、エステル交換触媒、エーテル結合生成抑制剤、着色防止剤、艶消し剤、紫外線吸収剤、着色剤、結晶化促進剤などを重合反応が完結するまでの任意の段階で添加することもできる。

#### 【0025】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。なお、実施例における各特性値は、次の方法によって求めた。

(A) リン化合物混合物の組成

液体クロマトグラフィーにより求めた。

(B) 極限粘度：オルトクロロフェノール溶液とし、25℃で求めた。

(C) ポリエステルのリン原子含有量

比色法により求めた。

(D) ポリエステル中の粗大異物

目視により判定した。

(E) 延伸系の強度および伸度

東洋ボードウイン社製テンシロン引張試験機を用いて、試料長20cm、引張速度10cm/分で求めた。

(F) 繊維の難燃性能

糸を筒編み地として、その1gを長さ10mmの針金コイル中に挿入し、45度の角度に保持して下端から点火し、火源を遠ざけて消火した場合は再び点火を繰り返すことにより、全試料を燃焼し尽くすのに要する点火回数を求め、5個の試料について測定した平均点火回数で表わした。

#### 参考例1

ジクロロフェニルホスフィン500重量部を105℃に保持しながらアクリル酸250重量部を徐々に添加した後、50℃に冷却しながら1500重量部の水を加えた。得られたスラリーを10℃に冷却し、ろ過したろ上物を乾燥することにより、2-カルボキシルエチル(フェニル)ホスフィン酸99.1重量%とフェニル亜ホスホン酸0.9重量%からなるリン化合物混合物Aを得た。

#### 【0026】参考例2

ジクロロフェニルホスフィン500重量部を100℃に保持しながらアクリル酸230重量部を徐々に添加した

後、50℃に冷却しながら1350重量部の水を加えた。得られたスラリーを10℃に冷却し、ろ過したろ上物を乾燥することにより、2-カルボキシエチル（フェニル）ホスフィン酸92.4重量%とフェニル亜ホスホン酸7.6重量%からなるリン化合物混合物Bを得た。

#### 【0027】参考例3

ジクロロフェニルホスフィン500重量部を100℃に保持しながらアクリル酸210重量部を徐々に添加した後、50℃に冷却しながら1350重量部の水を加えた。得られたスラリーを10℃に冷却し、ろ過したろ上物を乾燥することにより、2-カルボキシエチル（フェニル）ホスフィン酸87.5重量%とフェニル亜ホスホン酸12.5重量%からなるリン化合物混合物Cを得た。

#### 【0028】参考例4

参考例1で得たリン化合物混合物A100重量部とエチレングリコール200重量部を攪拌し、水を留去しながら200℃で4時間反応を行なうことにより、2-カルボキシエチル（フェニル）ホスフィン酸（2-ヒドロキシエチル）99.5重量%とフェニル亜ホスホン酸モノ（2-ヒドロキシエチル）0.5重量%からなるリン化合物混合物Dのエチレングリコール溶液を得た。

#### 【0029】実施例1

テレフタル酸86.5重量部、エチレングリコール39重量部とのエステル化反応により得た低重合体を重縮合反応容器に仕込んで250℃で熔融保持し、参考例1で得たリン化合物混合物A7.5重量部（生成ポリエステルに対してリン原子として1.02重量%）を、エチレングリコール20重量部に溶解した溶液として反応系へ添加し、10分間攪拌したのち、重縮合触媒として二酸化ゲルマニウム0.02重量部（生成ポリエステルに対してゲルマニウム原子として0.014重量%）を添加し、1時間を要して290℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1mmHgとし、さらに同温度、同圧力で2時間重縮合を行なった。重縮合終了後ポリエステルを水中に吐出し、常法によりチップを得た。このポリエステルは極限粘度0.67、リン原子含有量0.94重量%（リン原子残存率：92%）であり、粗大な異物は全く含まれていなかった。このポリエステルチップを160℃、5時間減圧乾燥後、孔径0.23mmの孔24個を有する口金を用いて、紡糸温度300℃、引取速度1350m/分で紡糸し、次いで延伸系の残留伸度が30~40%となる延伸倍率、85℃ホットロール、150℃熱板を用いて延伸し、75デニール24フィラメントの延伸系を得た。この紡糸および延伸時における糸切れは全くなかった。この延伸系は強度4.8g/デニール、伸度36%であり、良好な物性を有していた。また、この延伸系の平均点火回数は5.2回であり、良好な難燃性能を有していた。

#### 【0030】実施例2

重縮合触媒として二酸化ゲルマニウムの代わりに、テトラブチルチタネート0.03重量部（生成ポリエステルに対しチタン原子として0.0042重量%）を用いた以外は、実施例1と同様に重縮合反応を行ない、ポリエステルチップを得た。このポリエステルは極限粘度0.66、リン原子含有量0.94重量%（リン原子残存率：92%）であり、粗大な異物は全く含まれていなかった。さらに、このポリエステルチップを用いて実施例1と同様に紡糸、延伸を行なうことにより75デニール24フィラメントの延伸系を得た。この紡糸および延伸時における糸切れは全くなかった。この延伸系は強度4.7g/デニール、伸度34%であり、良好な物性を有していた。また、この延伸系の平均点火回数は5.1回であり、良好な難燃性能を有していた。

#### 【0031】比較実施例1

重縮合触媒として二酸化ゲルマニウムの代わりに、三酸化アンチモン0.05重量部を用いた以外は、実施例1と同様に重縮合反応を行ない、重合時間に対する粘度上昇が非常に遅かったが、ポリエステルチップを得た。このポリエステルは極限粘度0.52、リン原子含有量0.85重量%（リン原子残存率：83%）であり、リン原子残存率が低く、また0.3mm径程度の黒色粗大異物を多数含有していた。さらに、このポリエステルチップを用いて実施例1と同様に紡糸を行なったが異物による糸切れが多発したので延伸系を得ることができなかった。

#### 【0032】実施例3

リン化合物混合物Aの代わりに、参考例2で得たリン化合物混合物B7.5重量部（生成ポリエステルに対してリン原子として1.06重量%）を用いた以外は、実施例1と同様に重縮合反応を行ない、重合時間に対する粘度上昇がやや遅かったが、ポリエステルチップを得た。このポリエステルは極限粘度0.60、リン原子含有量0.94重量%（リン原子残存率：89%）であり、粗大な異物は全く含まれていなかった。さらに、このポリエステルチップを用いて実施例1と同様に紡糸、延伸を行なうことにより75デニール24フィラメントの延伸系を得た。この紡糸および延伸時における糸切れは全くなかった。この延伸系は強度4.5g/デニール、伸度35%であり、良好な物性を有していた。また、この延伸系の平均点火回数は4.8回であり、良好な難燃性能を有していた。

#### 【0033】比較実施例2

リン化合物混合物Aの代わりに、参考例3で得たリン化合物混合物C7.5重量部（生成ポリエステルに対してリン原子として1.08重量%）を用いた以外は、実施例1と同様に重縮合反応を行ない、重合時間に対する粘度上昇が非常に遅かったが、ポリエステルチップを得た。このポリエステルは極限粘度0.53、リン原子含

有量0.90重量% (リン原子残存率: 83%) であり、粗大な異物は全く含有しなかったが、リン原子残存率が低かった。さらに、このチップを用いて実施例1と同様に紡糸、延伸を行なうことにより75デニール24フィラメントの延伸系を得た。この紡糸および延伸時における糸切れはやや多かった。この延伸系は平均点火回数が4.6回であり、良好な難燃性能を有していたが、強度3.2g/デニール、伸度36%であり、物性が不十分であった。

#### 【0034】実施例4

リン化合物混合物Aの代わりに、参考例4で得たリン化合物混合物D9.0重量部 (生成ポリエステルに対してリン原子として1.01重量%) を用いた以外は、実施例1と同様に重縮合反応を行ない、ポリエステルチップを得た。このポリエステルは極限粘度0.68、リン原子含有量0.99重量% (リン原子残存率: 98%) であり、粗大な異物は全く含有していなかった。さらに、このポリエステルチップを用いて実施例1と同様に紡糸、延伸を行なうことにより75デニール24フィラメントの延伸系を得た。この紡糸および延伸時における糸切れは全くなかった。この延伸系は強度4.9g/デニール、伸度35%であり、良好な物性を有していた。また、この延伸系の平均点火回数は5.4回であり、良好な難燃性能を有していた。

#### 【0035】実施例5～9、比較実施例3～5

実施例1においてリン化合物混合物Aの添加量を表1に示すように変更したこと、あるいは添加しなかったこと以外は実施例1と同様に重縮合反応を行ない、ポリエステルチップを得た。それらの物性を表1に示した。さらに、実施例1と同様に紡糸、延伸を行なうことにより75デニール24フィラメントの延伸系を得た。紡糸・延伸性と得られた延伸系の物性および難燃性能を表1に併せて示した。ポリエステルの物性、紡糸・延伸性は、紡糸および延伸時に糸切れがやや多かった比較実施例5以外の例においては良好なレベルであった。また延伸系は、物性が不十分であった比較実施例5以外は良好な物性を有していた。さらに延伸系の難燃性能は、リン原子含有量が多くなるほど向上する傾向が見られ、リン化合物混合物Aを添加しなかった比較実施例3および添加量が少なかった比較実施例4では不十分であったが、それら以外の例においては良好であった。

#### 【0036】

##### 【表1】

	リン化合物混合物A		ポリエステル物性		紡糸性 延伸性	延伸系の物性		難燃性能 (回)
	添加量 (重量部)	リン原子添加量 (重量%)	極限粘度	リン原子含有量 (重量%)		強度 (g/d)	伸度 (%)	
実施例5	0.5	0.07	0.67	0.07	良好	5.1	33	3.1
"	1.5	0.22	0.67	0.20	良好	5.0	35	4.0
"	4.0	0.56	0.67	0.52	良好	4.9	34	5.0
"	15.0	1.92	0.65	1.76	良好	4.5	34	6.2
"	30.0	3.43	0.58	3.10	良好	4.0	32	6.8
比較実施例3	0	0	0.68	0	良好	5.2	35	2.3
"	0.3	0.04	0.68	0.04	良好	5.1	36	2.6
"	70.0	6.21	0.54	5.55	不良	2.7	33	7.4

#### 【0037】

【発明の効果】低純度のホスフィン酸化合物を使用し、ポリエステル成形工程における工程通過性が良好である難燃性ポリエステルの効率良く製造することができる。



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

D 0 1 F 6/84

識別記号 庁内整理番号

3 0 6 A 7199-3B

F I

技術表示箇所